

УДК 621.575

## Выбор солевых добавок для повышения эффективности водоаммиачных абсорбционных термотрансформаторов

Канд. техн. наук О. А. ПИНЧУК<sup>1</sup>, канд. физ.-мат. наук А. Ф. КОСТКО<sup>2</sup><sup>1</sup>oapinchuk@yandex.ru, <sup>2</sup>afkostko@yahoo.com

Университет ИТМО

В работе показано, что при поиске солевых добавок в водоаммиачный раствор  $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O}$  необходимо учитывать не только содержание воды в паровой фазе, но и общее давление насыщенных паров над раствором. Добавка солей аммония  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  или  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  приводит к уменьшению содержания воды паровой фазе, однако с повышением содержания соли давление паров над раствором увеличивается. Наиболее выгодными для АТТ являются такие добавки, которые приводят к уменьшению давления насыщенных паров над раствором и, следовательно, к интенсификации процесса абсорбции. Исследовано влияние добавок смеси солей  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и  $\text{ZnSO}_4$  в раствор  $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O}$  на общее давление насыщенных паров над раствором. Показано, что имеет место снижение общего давления паров над раствором  $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O--}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{--ZnSO}_4$  и происходит уменьшение содержания воды в паровой фазе. Кроме того, присутствие  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и  $\text{ZnSO}_4$  в растворе уменьшает коррозионное воздействие на металлы за счет снижения pH раствора. Таким образом, представленные результаты указывают на возможность использования системы  $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O--}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{--ZnSO}_4$  в водоаммиачных абсорбционных термотрансформаторах.

**Ключевые слова:** абсорбционные термотрансформаторы, раствор аммиак-вода, давление насыщенных паров над раствором, коррозия.

### Информация о статье:

Поступила в редакцию 19.06.2017, принята к печати 28.07.2017

DOI: 10.21047/1606-4313-2017-16-3-35-40

Язык статьи — русский

### Для цитирования:

Пинчук О. А., Костко А. Ф. Выбор солевых добавок для повышения эффективности водоаммиачных абсорбционных термотрансформаторов // Вестник Международной академии холода. 2017. № 3. С. 35–40.

## Selection of salt additives for the increase of absorption heat transformers efficiency

Ph. D. O. A. PINCHUK<sup>1</sup>, Ph. D. A. F. KOSTKO<sup>2</sup><sup>1</sup>oapinchuk@yandex.ru, <sup>2</sup>afkostko@yahoo.com

ITMO University

It is shown that salt additives selection for  $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O}$  system requires consideration of saturated vapor pressure above the solution, not only water content in the vapor phase. For example, the additive of  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  or  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ammonium salts decreases water content in vapor phase, however, the vapor pressure above the solution increases with the salt content. Additives that decrease saturated vapor pressure and, consequently, intensify the absorption process are the most efficient additives for absorption heat transformers. We study the impact of joint salt additives ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  and  $\text{ZnSO}_4$ ) in  $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O}$  at saturated vapor pressure above the solution. The decrease in the total vapor pressure above  $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O--}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{--ZnSO}_4$  solution and the decrease of water content in the vapor phase is demonstrated. Also,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  and  $\text{ZnSO}_4$  salts reduce corrosion of metals by the decrease of the solution pH. The results indicate the possibility of using  $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O--}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{--ZnSO}_4$  system in absorption heat transformers.

**Keywords:** absorption heat transformers, aqueous ammonia solution, vapor pressure, corrosion.

### Article info:

Received 19/06/2017, accepted 28/07/2017

DOI: 10.21047/1606-4313-2017-16-3-35-40

Article in Russian

### For citation:

Pinchuk O. A., Kostko A. F. Selection of salt additives for the increase of absorption heat transformers efficiency. *Vestnik Mezhdunarodnoi akademii kholoda*. 2017. No 3. p. 35–40.

## Введение

Одним из путей экономии топливно-энергетических ресурсов является применение абсорбционных термотрансформаторов (АТТ), использующих для своей работы теплоту низкого температурного потенциала. Такая теплота, как правило, на многих предприятиях является бросовой. С другой стороны, предприятия нуждаются в искусственном охлаждении или нагреве.

Водоаммиачные абсорбционные термотрансформаторы являются наиболее распространенным видом АТТ. Это обусловлено широкой областью применения указанных АТТ, а именно возможностью получения как положительных температур в режиме теплового насоса, так и отрицательных температур (до  $-35^\circ\text{C}$ ) в режиме холодильной машины. Применение водоаммиачных АТТ связано с рядом сложностей, т. к. аммиак является высокотоксичным газом и максимальная разовая ПДК не должна превышать  $0,2 \text{ мг/м}^3$ . К тому же водоаммиачные АТТ работают при высоком давлении. При этом, основным недостатком водоаммиачных АТТ является необходимость применения ректификационного устройства вследствие небольшой разницы между температурами кипения воды и аммиака.

Для улучшения характеристик водоаммиачных АТТ, начиная с середины XX века, было предложено заменить воду солью (LiBr, LiSCN, NaSCN, KSCN, LiNO<sub>3</sub> и др.) [1–3]. Однако, практического применения в АТТ системы аммиак — соль не нашли из-за ограниченной растворимости солей в аммиаке и высокой вязкости растворов. Кроме того, растворы аммиак — соль обладают высокой коррозионной активностью [4].

Интерес к использованию в водоаммиачных АТТ многокомпонентных систем аммиак — вода — соль возрос в последние десятилетия. Предлагалось вводить солевые добавки в водоаммиачный раствор для снижения содержания воды в паровой фазе и для уменьшения вязкости растворов аммиак — соль (LiBr, LiNO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и др.). Об этом свидетельствует большое число работ по данной тематике, например, обзоры [3, 5–9]. Авторы исследовали водные растворы аммиака с добавками солей, пытаясь найти наиболее эффективную добавку (the best salt), например, как это представлено в работе [6]. При этом никаких критериев выбора солевой добавки сформулировано не было. Наибольшее число работ посвящено исследованию растворов NH<sub>3</sub> — H<sub>2</sub>O — LiBr и NH<sub>3</sub> — H<sub>2</sub>O — LiNO<sub>3</sub> [5–7]. Так для системы аммиак — нитрат лития — вода (LiNO<sub>3</sub>: H<sub>2</sub>O = 6,3:1) коэффициент кинематической вязкости в 4–5 раз ниже, чем для системы аммиак — нитрат лития, и в 7–9 раз выше по сравнению с системой аммиак — вода в области высоких концентраций абсорбента (60–70%) [7]. В меньшей степени исследованы добавки других солей.

## Постановка задачи и результаты исследования

Цель настоящей работы — оценить эффект от введения добавок различных солей в водоаммиачный раствор и показать возможность применения многокомпонентных систем аммиак — соль — вода в АТТ. Представляет интерес для данных целей изучение добавок хорошо

растворимых в водоаммиачном растворе аммонийных солей: NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> и (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [7–9]. Концентрации аммиака в многокомпонентных растворах выбирались в соответствии с рабочими режимами одноступенчатых низкотемпературных АТТ.

Исследование теплофизических свойств трехкомпонентных систем с двумя летучими компонентами — трудоемкая работа, поэтому имеющиеся в литературе данные весьма ограничены.

При оценке влияния соли на свойства систем аммиак — вода — соль важно провести анализ равновесия жидкость — пар. В справочнике [10] представлены результаты исследования равновесия жидкость — пар системы NH<sub>3</sub> — H<sub>2</sub>O — NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, полученные различными авторами, причем данные приведены в расчете на молярные соотношения компонентов. Для сопоставления свойств различных растворов проведен пересчет данных в соответствующие массовые соотношения компонентов. Полученные результаты показаны в табл. 1 и на рис. 1, 2.

Как следует из данных, представленных в табл. 1, на рис. 1 и 2, при добавлении соли NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> в водоаммиачный раствор уже при концентрации соли в абсорбенте около 20% происходит уменьшение содержания паров воды в паровой фазе. Если условно назвать уменьшение содержания паров воды в паровой фазе — «солевой ректификацией», то такой эффект имеет место в системе NH<sub>3</sub> — H<sub>2</sub>O — NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. Он особенно выражен при  $35^\circ\text{C}$ . Однако также следует, что происходит увеличение дав-

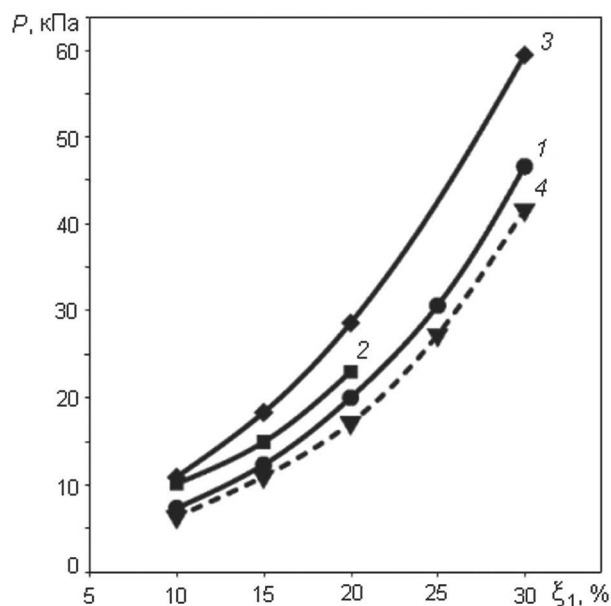


Рис. 1. Давление насыщенных паров при  $10^\circ\text{C}$  в системах: 1 — NH<sub>3</sub>—H<sub>2</sub>O [10, 11]; 2 — NH<sub>3</sub>—H<sub>2</sub>O—NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> [10] ([H<sub>2</sub>O]: [NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>] = 3:1); 3 — NH<sub>3</sub>—H<sub>2</sub>O—NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> [10] ([H<sub>2</sub>O]: [NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>] = 1:1); 4 — NH<sub>3</sub>—H<sub>2</sub>O—(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>—ZnSO<sub>4</sub> ([H<sub>2</sub>O]: [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]: [ZnSO<sub>4</sub>] = 4,4:1:0,1)

Fig. 1. Saturated vapor pressure at  $10^\circ\text{C}$  in the following systems: 1 — NH<sub>3</sub>—H<sub>2</sub>O [10, 11]; 2 — NH<sub>3</sub>—H<sub>2</sub>O—NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> [10] ([H<sub>2</sub>O]: [NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>] = 3:1); 3 — NH<sub>3</sub>—H<sub>2</sub>O—NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> [10] ([H<sub>2</sub>O]: [NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>] = 1:1); 4 — NH<sub>3</sub>—H<sub>2</sub>O—(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>—ZnSO<sub>4</sub> ([H<sub>2</sub>O]: [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]: [ZnSO<sub>4</sub>] = 4,4:1:0,1)

ления пара над растворами (табл. 1). При этом давление пара увеличивается с ростом концентрации соли, что способствует ухудшению процесса абсорбции аммиака раствором в АТТ. Кроме того, увеличение концентрации соли в растворе  $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O--NH}_4\text{NO}_3$  нежелательно, так как при этом увеличивается вязкость раствора.

Результаты исследования равновесия жидкость–пар системы  $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O--LiBr}$  представлены в работе [5]. Авторы указывают, что солевая добавка приводит к умень-

шению давления пара над раствором  $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O--LiBr}$  по сравнению с давлением пара над раствором  $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O}$ . Однако напрямую анализировать результаты, представленные в работе [5] сложно, так как при расчете массовой доли аммиака в растворе авторы не учитывали массу бромистого лития, то есть проводили расчеты массовой доли аммиака по формуле (1), а не по формуле (2):

$$X_{\text{NH}_3} = \frac{m_{\text{NH}_3}}{m_{\text{NH}_3} + m_{\text{H}_2\text{O}}}; \quad (1)$$

$$\xi_1 = \frac{m_{\text{NH}_3} \cdot 100}{m_{\text{NH}_3} + m_{\text{LiBr}} + m_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (2)$$

где  $X_{\text{NH}_3}$  — массовая доля аммиака из работы [5];  $\xi_1$  — массовая доля аммиака в растворе, %;  $m_{\text{NH}_3}$ ,  $m_{\text{LiBr}}$  и  $m_{\text{H}_2\text{O}}$  — массы аммиака, бромида лития и воды в растворе.

Поэтому в табл. 2 показаны примеры значений давлений насыщенных паров в системе  $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O--LiBr}$  с пересчетом концентраций аммиака. Для сравнения в ней приведены также данные для системы  $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O}$  [11]. Учитывая результаты пересчета, представленные давления насыщенных паров над растворами соответствуют меньшим концентрациям аммиака. Вследствие этого,

Таблица 1

Давление насыщенных паров в системах  $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O}$  [10, 11] и  $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O--NH}_4\text{NO}_3$  [10];  $[\text{H}_2\text{O}]:[\text{NH}_4\text{NO}_3]$  — отношение массы воды к массе соли;  $P$  — давление насыщенных паров;  $\xi_1$  — массовая доля аммиака в растворе;  $\xi_1(\text{пар})$  — массовая доля аммиака в паровой фазе;  $\xi_2$  — массовая доля  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  в растворе

Table 1

Saturated vapor pressure in  $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O}$  [10, 11] and  $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O--NH}_4\text{NO}_3$  [10] systems;  $[\text{H}_2\text{O}]:[\text{NH}_4\text{NO}_3]$  — water/salt fraction;  $P$  — general pressure of saturated vapor;  $\xi_1$  — mass fraction of ammonia in the solution  $\xi_1(\text{vapour})$  — mass fraction of ammonia in vapor phase;  $\xi_2$  —  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  mass fraction in the solution

$t, ^\circ\text{C}$	$\xi_1, \%$	$\xi_2, \%$	$[\text{H}_2\text{O}]:[\text{NH}_4\text{NO}_3]$	$P, \text{кПа}$	$\xi_1(\text{пар}), \%$
10	10	—	—	7,3	89,0
10	15	—	—	12,3	93,8
10	20	—	—	20,0	96,2
10	25	—	—	30,6	97,9
10	30	—	—	46,6; 46,8*	98,9
10	10	22,4	3:1	9,1	91,7
10	15	21,2	3:1	14,9	95,1
10	20	19,9	3:1	23,0	97,2
10	10	44,9	1:1	10,9	94,0
10	15	42,4	1:1	18,3	96,7
10	20	39,2	1:1	28,6	98,1
10	30	34,9	1:1	59,4	99,7
35	10	—	—	25,2; 23,8*	77,3
35	15	—	—	40,1; 40,1*	86,0
35	20	—	—	62,0; 61,5*	91,5
35	25	—	—	80,4; 91,5*	94,2
35	30	—	—	133,0; 130,0*	96,6
35	10	22,4	3:1	28,9	—
35	15	21,2	3:1	46,4	89,7
35	20	19,9	3:1	71,2	93,7
35	25	18,9	3:1	105,3	96,3
35	30	17,4	3:1	150,3	98,0
35	10	44,9	1:1	34,2	89,4
35	15	42,4	1:1	56,1	94,0
35	20	39,2	1:1	86,6	96,4
35	25	37,4	1:1	126,9	97,9
35	5	71,3	1:3	23,0	86,7
35	10	67,6	1:3	44,8	93,5
35	15	63,8	1:3	73,6	96,8

\* Экспериментальные данные из работы [11].

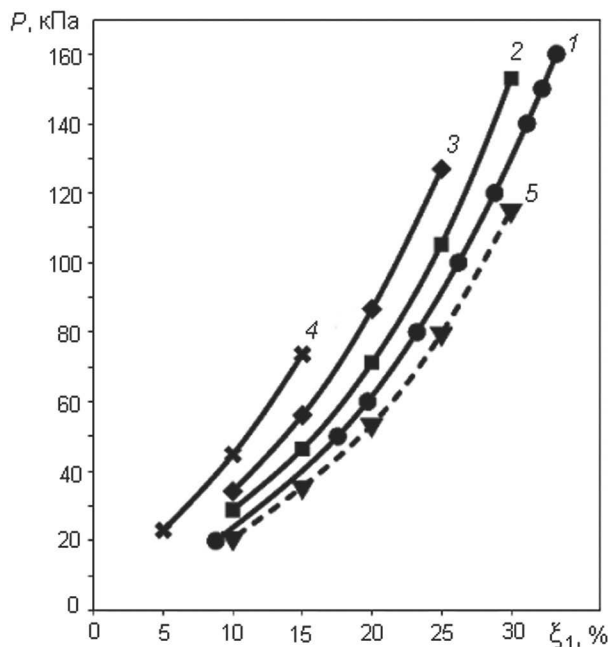


Рис. 2. Давление насыщенных паров при 35 °C в системах: 1 —  $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O}$  [10, 11]; 2 —  $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O--NH}_4\text{NO}_3$  [10] ( $[\text{H}_2\text{O}]:[\text{NH}_4\text{NO}_3] = 3:1$ ); 3 —  $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O--NH}_4\text{NO}_3$  [10] ( $[\text{H}_2\text{O}]:[\text{NH}_4\text{NO}_3] = 1:1$ ); 4 —  $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O--NH}_4\text{NO}_3$  [10] ( $[\text{H}_2\text{O}]:[\text{NH}_4\text{NO}_3] = 1:3$ ); 5 —  $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O--}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{--ZnSO}_4$  ( $[\text{H}_2\text{O}]:[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]:[\text{ZnSO}_4] = 4,4:1:0,1$ )

Fig. 2. Saturated vapor pressure at 35°C in the following systems: 1 —  $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O}$  [10, 11]; 2 —  $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O--NH}_4\text{NO}_3$  [10] ( $[\text{H}_2\text{O}]:[\text{NH}_4\text{NO}_3] = 3:1$ ); 3 —  $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O--NH}_4\text{NO}_3$  [10] ( $[\text{H}_2\text{O}]:[\text{NH}_4\text{NO}_3] = 1:1$ ); 4 —  $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O--NH}_4\text{NO}_3$  [10] ( $[\text{H}_2\text{O}]:[\text{NH}_4\text{NO}_3] = 1:3$ ); 5 —  $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O--}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{--ZnSO}_4$  ( $[\text{H}_2\text{O}]:[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]:[\text{ZnSO}_4] = 4,4:1:0,1$ )

на основании результатов, представленных в работе [5] нельзя сделать однозначный вывод об эффективности введения добавки бромида лития. Следует отметить, что добавка бромида лития в раствор  $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O}$  должна приводить к уменьшению содержания паров воды в паровой фазе из-за сильного взаимодействия бромида лития с водой [12].

Теплофизические свойства системы  $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O--}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  приведены в работах [8, 9], в которых показано, что добавка соли  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  в водоаммиачный раствор также приводит к снижению содержания воды в паровой фазе. Кроме того, при 20% содержании соли и при одинаковом содержании аммиака в растворах содержание гидроксильных ионов в растворе уменьшается почти на два порядка, что существенно уменьшит вероятность щелочного растрескивания сталей при длительной эксплуатации АТТ. Эффективность введения другой добавки  $\text{ZnSO}_4$  может быть обусловлена двумя факторами: снижением давления паров аммиака над раствором из-за образования прочных комплексов  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  (константа нестойкости иона  $k$ ,  $k = 2 \cdot 10^{-9}$  [13]) и уменьшением коррозии сталей, так как сульфат цинка при низких концентрациях является ингибитором коррозии.

Учитывая влияние добавок солей  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и  $\text{ZnSO}_4$  на свойства водного раствора аммиака ранее в работах [8, 9] исследовался эффект от совместного присутствия добавок этих двух солей в растворе  $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O--}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{--ZnSO}_4$ . В настоящей работе был выбран раствор с соотношением компонентов  $[\text{H}_2\text{O}]:[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]:[\text{ZnSO}_4] = 4,4:1:0,1$ , который является новым по сравнению с исследованными ранее. Изопиестическим методом исследовалось равновесие жидкость–пар в системе  $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O--}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{--ZnSO}_4$ . Анализ состава равновесных фаз проведен гравиметрическим методом и методом потенциометрического титрования. Влияние добавок солей на содержание воды в паровой фазе определено методом «точки росы». Полученные результаты показаны в табл. 3. Данные, представленные на рис. 1 и 2, сравниваются с соответствующими данными для систем:  $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O}$  [10, 11] и  $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O--NH}_4\text{NO}_3$  [10].

Из данных, представленных в табл. 2 следует, что добавка смеси солей  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и  $\text{ZnSO}_4$  в водоаммиачный раствор более выгодна для применения в АТТ, чем добавка  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , т. к. происходит снижение давления насыщенных паров по сравнению с системой  $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O}$ . Содержание  $\text{H}_2\text{O}$  в паровой фазе также уменьшается, по сравнению с системой  $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O}$  при тех же температурах и одинаковых концентрациях аммиака в растворах, что согласуется с результатами в работах [8, 9]. Исследование растворимости смеси этих солей в изучаемой системе при разных соотношениях компонентов показало, что для поддержания концентрации аммиака в растворе в пределах 10–20% при применении в АТТ [8, 9] запас по общей растворимости солей составляет от ~15 до ~20%.

Следует также отметить, что добавка в водоаммиачный раствор не только  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , но и  $\text{ZnSO}_4$  значительно уменьшает pH раствора (приблизительно на две единицы при общем содержании солей 20%).

Из-за отсутствия данных по плотности и вязкости водоаммиачных растворов исследуемых солей, для сравнения проведено сопоставление плотности и вязкости

Таблица 2

Давление насыщенных паров в системах  $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O}$  [11] и  $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O--LiBr}$  [5];  $[\text{H}_2\text{O}]:[\text{LiBr}]$  — отношение массы воды к массе соли;  $P$  — давление насыщенных паров;  $\xi_1$  — массовая доля аммиака в растворе

Table 2

Saturated vapor pressure in  $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O}$  [11] and  $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O--LiBr}$  [5] systems;  $[\text{H}_2\text{O}]:[\text{LiBr}]$  — water/salt fraction;  $P$  — general pressure of saturated vapor;  $\xi_1$  — mass fraction of ammonia in the solution

$t, ^\circ\text{C}$	$X_{\text{NH}_3, \%}$	$\xi_1, \%$	$[\text{H}_2\text{O}]:[\text{LiBr}]$	$P, \text{кПа}$
35	—	16,6	—	46,7
31,5	—	28,3	—	100
35	—	29,6	—	127
35,3	19,1	16,6	6,5:1	42
31,5	32,1	28,5	6,5:1	107
34,7	42,3	29,6	1,3:1	255

Таблица 3

Давление насыщенных паров в системе  $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O--}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{--ZnSO}_4$  ( $[\text{H}_2\text{O}]:[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]:[\text{ZnSO}_4] = 4,4:1:0,1$ ).  $P$  — давление насыщенных паров;  $\xi_1$  — массовая доля аммиака в растворе;  $\xi_1^{(\text{пар})}$  — массовая доля аммиака в паровой фазе;  $\xi_2$  — массовая доля  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  в растворе;  $\xi_3$  — массовая доля  $\text{ZnSO}_4$  в растворе

Table 3

Saturated vapor pressure in  $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O--}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{--ZnSO}_4$  ( $[\text{H}_2\text{O}]:[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]:[\text{ZnSO}_4] = 4,4:1:0,1$ ) system.  $P$  — general pressure of saturated vapor;  $\xi_1$  — mass fraction of ammonia in the solution;  $\xi_1^{(\text{vapour})}$  — mass fraction of ammonia in vapor phase;  $\xi_2$  — mass fraction of  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  mass fraction of;  $\xi_3$  —  $\text{ZnSO}_4$  of ammonia in the solution

$t, ^\circ\text{C}$	$\xi_1, \%$	$\xi_2, \%$	$\xi_3, \%$	$P, \text{кПа}$	$\xi_1^{(\text{пар})}, \%$
10	10	—	—	7,3 **	89,0
10	15	—	—	12,3 **	93,8
10	20	—	—	20,0**	96,2
10	25	—	—	30,6**	97,9
10	30	—	—	46,6**, 46,8*	98,9
10	10	16,4	1,6	6,3	92,0
10	15	15,5	1,5	11,6	96,7
10	20	14,5	1,5	17,1	98,0
10	25	13,6	1,4	28,2	98,7
10	30	12,7	1,3	41,6	99,2
35	10	—	—	25,2**, 23,8*	77,3
35	15	—	—	40,1**, 40,1*	86,0
35	20	—	—	62,0**, 61,5*	91,5
35	25	—	—	80,4**, 91,5*	94,2
35	30	—	—	133,0**, 130,0*	96,6
35	10	16,4	1,6	20,7	90,2
35	15	15,5	1,5	33,7	92,3
35	20	14,5	1,5	53,4	95,1
35	25	13,6	1,4	77,2	97,0
35	30	12,7	1,3	114,8	98,6

\* экспериментальные данные из работы [11]; \*\* экспериментальные данные из работы [10].

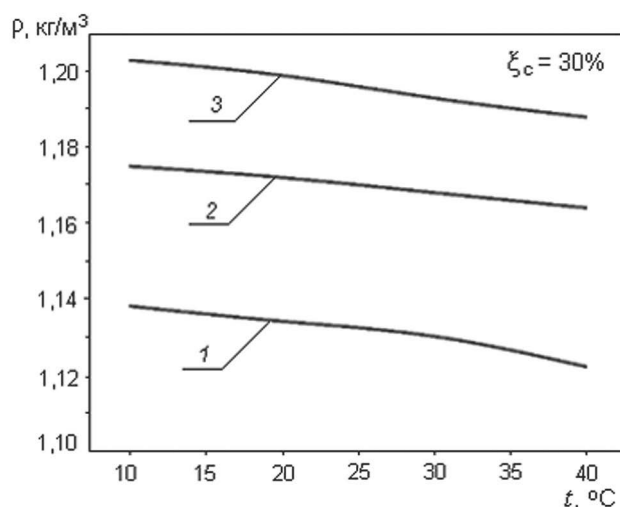


Рис. 3. Зависимость плотности 30% (по содержанию солей) водных растворов многокомпонентных абсорбентов ( $\rho$ , кг/м<sup>3</sup>) от температуры ( $t$ , °C): 1 —  $H_2O-NH_4NO_3$ ; 2 —  $H_2O-(NH_4)_2SO_4-ZnSO_4([H_2O]:[(NH_4)_2SO_4]:[ZnSO_4] = 4,4:1:0,1)$ ; 3 —  $H_2O-LiNO_3$

Fig. 3. The dependence of 30% (in terms of salt content) multi-component absorbents solutions density on the temperature: 1 —  $H_2O-NH_4NO_3$ ; 2 —  $H_2O-(NH_4)_2SO_4-ZnSO_4$  ( $[H_2O]:[(NH_4)_2SO_4]:[ZnSO_4] = 4,4:1:0,1$ ); 3 —  $H_2O-LiNO_3$

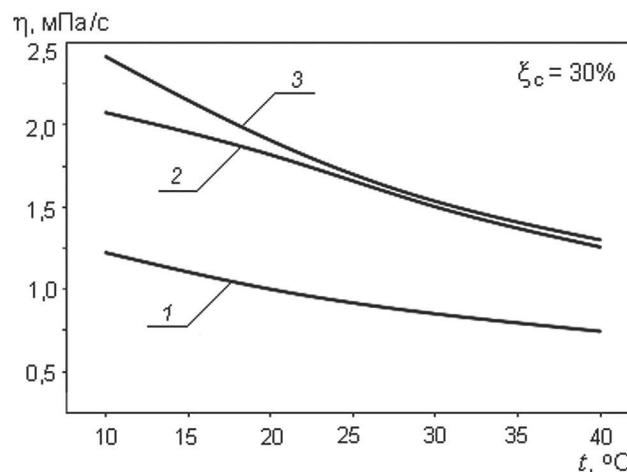


Рис. 4. Зависимость вязкости ( $\eta$ , мПа/с) 30% (по содержанию солей) водных растворов от температуры ( $t$ , °C): 1 —  $H_2O-NH_4NO_3$ ; 2 —  $H_2O-(NH_4)_2SO_4-ZnSO_4([H_2O]:[(NH_4)_2SO_4]:[ZnSO_4] = 4,4:1:0,1)$ ; 3 —  $H_2O-LiNO_3$

Fig. 4. The dependence of 30% (in terms of salt content) water solutions viscosity on the temperature: 1 —  $H_2O-NH_4NO_3$ ; 2 —  $H_2O-(NH_4)_2SO_4-ZnSO_4$  ( $[H_2O]:[(NH_4)_2SO_4]:[ZnSO_4] = 4,4:1:0,1$ ); 3 —  $H_2O-LiNO_3$

водных растворов этих солей [14]. Температурные зависимости плотности и вязкости указанных растворов с одинаковой концентрацией солей (30%) показаны на рис. 3, 4.

Из графиков, показанных на рис. 3 и 4 следует, что плотность растворов с добавками солей аммония ниже, чем в случае добавок нитрата лития в воду, а вязкость существенно ниже только в растворах  $NH_4NO_3$ .

Следует также отметить, что использование водного раствора солей, вместо воды, большой сложности при эксплуатации АТТ не внесет. Только при заправке АТТ вместо воды вносится смесь воды и солей, которая затем насыщается аммиаком. Изменение концентрации компонентов раствора происходит только за счет абсорбции и десорбции аммиака в АТТ.

### Выводы

Полученные данные показывают, что при поиске солевых добавок в раствор  $NH_3-H_2O$  необходимо учитывать не только содержание воды в паровой фазе, но и давление насыщенных паров над раствором. Наиболее выгодными для АТТ являются такие добавки, которые приводят к уменьшению давления насыщенных

паров над раствором. В работе [15] проведен сравнительный анализ различных рабочих веществ АТТ. Исходя из термодинамических критериев, наиболее перспективными для АТТ являются растворы, для которых изменение химического потенциала  $\Delta\mu_1$  принимает минимальные значения. По определению,  $\Delta\mu_1$  — это максимальная полезная работа, совершаемая в процессе абсорбции одного моля летучего компонента раствором при постоянных давлении и температуре. Условием протекания процесса абсорбции служит неравенство  $\Delta\mu_1 < 0$ . Из-за различного рода кинетических причин в реальных системах необходимо, чтобы  $\Delta\mu_1$ , а, следовательно, и давление пара летучего компонента, принимало наиболее низкие значения.

Представленные результаты, с точки зрения анализа рассмотренных физико-химических свойств растворов, указывают на перспективность добавок смеси солей  $(NH_4)_2SO_4-ZnSO_4$  при использовании их в водоаммиачных АТТ. Улучшение эксплуатационных характеристик АТТ может быть осуществлено за счет уменьшения содержания воды в паровой фазе и уменьшения коррозии металлов за счет снижения pH раствора. Однако, для внедрения в промышленность системы  $NH_3-H_2O-(NH_4)_2SO_4-ZnSO_4$  необходимо более полное исследование.

### Литература

1. Cai D., He G., Tian Q., Bian Y., Xiao R., Zhang A. First law analysis of a novel double effect air-cooled non-adiabatic ammonia/salt absorption refrigeration cycle. // Energy Conversion and Management. 2015. V. 98. P. 1–14.

### References

1. Cai D., He G., Tian Q., Bian Y., Xiao R., Zhang A. First law analysis of a novel double effect air-cooled non-adiabatic ammonia/salt absorption refrigeration cycle. *Energy Conversion and Management*. 2015. V. 98. P. 1–14.

2. Siddiqui M. U., Said S. A. M. A review of solar powered absorption systems // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2015. V. 42. P. 93–115.
3. Darwish N. A., Al-Hashimi S. H., Al-Mansoori A. S. Performance analysis and evaluation of a commercial absorption — refrigeration water — ammonia (ARWA) system // *International Journal of Refrigeration*. 2008. V. 31. P. 1214–1223.
4. Бадилькес И. С., Данилов Р. Л. Абсорбционные холодильные машины. — М.: Пищепромиздат, 1966. 356 с.
5. Wu Y., Chen Y., Wu T. Experimental researches on characteristics of vapor — liquid equilibrium of  $\text{NH}_3$  —  $\text{H}_2\text{O}$  — LiBr system // *International Journal of Refrigeration*. 2006. V. 29. P. 328–335.
6. Sathyabhama A. Effect of salt on boiling heat transfer ammonia — water mixture // *Heat Mass Transfer*. 2012. V. 48. P. 497–503.
7. Цимбалист А. О., Прудников А. И., Орехов И. И. Равновесие жидкость — пар в системе азотнокислый литий — аммиак — вода. Деп. в ВИНТИ № 4436–83, — Л.: ЛТИХП, 12.08.83.
8. А.с. SU 1731785A15C09K5/00. Рабочая смесь для низкотемпературных одноступенчатых термотрансформаторов / Турецкий В. М., Караван С. В., Пинчук О. А., Караван Д. В., Селезнев В. Г., Быков С. И., Поляков С. А. Опубл. 07.05.92. Бюл. № 17.
9. Караван С. В., Пинчук О. А., Караван Д. В. «Солевая» ректификация в водоаммиачных абсорбционных установках // *Холодильная техника*. 1997. № 5. С. 24.
10. Цитарис И. Н. Равновесие жидкость — пар. Тройные системы с одним нелетучим компонентом. Справочник. — Л.: Химия, 1973. 256 с.
11. Богданов С. Н., Бурцев С. И., Иванов О. П., Куприянова А. В. Холодильная техника. Кондиционирование воздуха. Свойства веществ. Справочник. / Под ред. С. Н. Богданова. 4-е изд., перераб. и доп. — СПб.: СПбГАХПТ, 1999. 320 с.
12. Бараненко А. В., Караван С. В., Пинчук О. А., Караван Д. В. Водные растворы абсорбционных термотрансформаторов. — М.: Перо, 2014. 393 с.
13. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. — М.: Химия, 1971. 456 с.
14. Зайцев И. Д., Асеев Г. Г. Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных растворов неорганических веществ. Справочник. — М., Химия, 1988. 416 с.
15. Орехов И. И., Тимофеевский Л. С., Караван С. В. Абсорбционные преобразователи теплоты. — Л.: Химия, 1989. 208 с.
2. Siddiqui M. U., Said S. A. M. A review of solar powered absorption systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2015. V. 42. P. 93–115.
3. Darwish N. A., Al-Hashimi S. H., A. S. Al-Mansoori. Performance analysis and evaluation of a commercial absorption — refrigeration water — ammonia (ARWA) system. *International Journal of Refrigeration*. 2008. V. 31. P. 1214–1223.
4. Badylkes I. S., Danilov R. L. The absorptive refrigerators. Moscow: Pischepromizdat, 1966, 356 p.
5. Wu Y., Chen Y., Wu T. Experimental researches on characteristics of vapor — liquid equilibrium of  $\text{NH}_3$  —  $\text{H}_2\text{O}$  — LiBr system. *International Journal of Refrigeration*. 2006. V. 29. P. 328–335.
6. Sathyabhama A. Effect of salt on boiling heat transfer ammonia — water mixture. *Heat Mass Transfer*. 2012. V. 48. P. 497–503.
7. Tsybalist A. O., Prudnikov A. I., Orekhov I. I. Equilibrium liquid-steam in system nitrate lithium-ammonia-water. Leningrad, 1983.
8. A. C. SU 1731785A15C09K5/00. Working mix for the low-temperature singlestage thermotransformers. Turetskii V. M., Karavan S. V., Pinchuk O. A., Karavan D. V., Seleznev V. G., Bykov S. I., Polyakov S. A. Opubl. 07.05.92. Bul. № 17.
9. Karavan S. V., Pinchuk O. A., Karavan D. V. «Salt» rectification in water ammoniac absorption plants. *Holodilnaya tehnika*. 1997, No 5, p. 24.
10. Tsyparis I. N. Equilibrium liquid-steam. Threefold systems with one nonvolatile component. Reference book. Leningrad, Himiya, 1973, 256 p.
11. Bogdanov S. N., Burtsev S. I., Ivanov O. P., Kupriyanova A. V., Refrigerating technique. Air conditioning. Properties of substances. Reference book. / Under the editorship of S. N. Bogdanov. 4 prod., reslave. and additional. SPb.: SPbGAHPT, 1999, 320 p.
12. Baranenko A. V., Karavan S. V., Pinchuk O. A., Karavan D. V. Aqueous solutions of the absorptive thermotransformers. Moscow: Pero, 2014, 393 p.
13. Lurie Yu. Yu. Reference book on analytical chemistry. Moscow: Himiya, 1971, 456 p.
14. Zaitsev I. D., Aseev G. G. Physical and chemical properties of binary and multicomponent solutions of mineral substances. Reference book. Moscow: Himiya, 1988, 416 p.
15. Orekhov I. I., Timofeevskii L. S., Karavan S. V. The absorptive converters of warmth. Leningrad, Himiya, 1989, 208 p.

### Сведения об авторах

#### Пинчук Ольга Афанасьевна

к. т. н., доцент кафедры экологии и техносферной безопасности Университета ИТМО, 191002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9, oapinchuk@yandex.ru

#### Костко Андрей Федорович

к.ф.-м.н., доцент кафедры экологии и техносферной безопасности Университета ИТМО, 191002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9, afkostko@yahoo.com

### Information about authors

#### Pinchuk Olga Afanasyevna

Ph. D., associate professor of the Department of Ecology and Technosphere Safety of ITMO University, 191002, Russia, St. Petersburg, Lomonosov str., 9, oapinchuk@yandex.ru

#### Kostko Andrey Fedorovich

Ph. D., associate professor of the Department of Ecology and Technosphere Safety of ITMO University, 191002, Russia, St. Petersburg, Lomonosov str., 9, afkostko@yahoo.com